

5,601,878



⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off nlegungsschrift
⑩ DE 42 22 194 A 1

②① Aktenzeichen: P 42 22 194.3
②② Anmeldetag: 7. 7. 92
②③ Offenlegungstag: 13. 1. 94

⑤① Int. Cl.³:
C 09 D 5/46
C 09 D 5/03
C 09 D 183/00
C 09 D 133/14
B 05 D 1/38
B 05 D 7/28
// (C09D 183/00,
167:00)C09D 17/00,
7/12,7/06,5/38,C08G
83/20

DE 42 22 194 A 1

⑦① Anmelder:
BASF Lacke + Farben AG, 48165 Münster, DE

⑦② Erfinder:
Kranig, Wolfgang, Dr., 4403 Senden, DE; Cibura,
Klaus, Dr., 4400 Münster, DE; Woltering, Joachim,
Dr., 4400 Münster, DE; Hilger, Christopher, Dr., 4400
Münster, DE; Rademacher, Josef, Dr., 4400 Münster,
DE

⑤④ Verfahren zur Herstellung einer zweischichtigen Lackierung und für dieses Verfahren geeignete Pulverlacke

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Zweischichtlackierungen, bei dem ein pigmentierter Basislack vorlackiert wird, die so erhaltene Basislackschicht mit einem Pulverklarlack überlackiert wird und anschließend Basislackschicht und Klarlackschicht zusammen eingebrannt werden. Als Pulverklarlack wird erfindungsgemäß ein Pulverlack eingesetzt, der ein epoxidgruppenhaltiges Polyacrylat-harz als Bindemittel und eine Mischung aus (A) einem Polyanhydrid und (B) einem carboxylgruppenhaltigen Polyesterharz als Vernetzungsmittel enthält. Das Polyesterharz ist herstellbar, indem ein Diol (b1), eine Verbindung (b2), die pro Molekül mindestens drei funktionelle Gruppen ausgewählt aus Hydroxyl-, primären Amino-, sekundären Amino-, Carboxyl- und Säureanhydridgruppen enthält und (b3) eine Dicarbonsäure in einem Molverhältnis von (b1) : (b2) : (b3) = 0,0 bis 3,0 : 1,0 : 1,5 bis 9,0 zu einem Polyesterharz mit einer Säurezahl von 40 bis 300 umgesetzt werden.

DE 42 22 194 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 11. 93 308 062/181

13/56

1 Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Zweischichtlackierungen auf einer Substratoberfläche, bei dem

- 1) ein pigmentierter Basislack auf die Substratoberfläche aufgebracht wird
- 2) aus dem in Stufe (1) aufgetragenen Lack ein Polymerfilm gebildet wird
- 3) auf die so erhaltene Basislackschicht ein Pulverklarlack aufgebracht wird, der ein epoxidgruppenhaltiges Polyacrylatharz als Bindemittel enthält und anschließend
- 4) die Basislackschicht zusammen mit der Pulverklarlackschicht eingetrocknet wird.

Die Erfindung betrifft auch Pulverlacke, die ein epoxidgruppenhaltiges Polyacrylatharz als Bindemittel enthalten.

Das oben beschriebene Verfahren zur Herstellung von Zweischichtlackierungen ist bekannt. Mit diesem Verfahren gelingt es, Lackierungen (insbesondere für Automobile) herzustellen, die insbesondere hinsichtlich Glanz, Deckfähigkeit, dekorativem Effekt, Witterungsbeständigkeit und Reparaturfähigkeit deutliche Vorteile gegenüber einschichtigen Lackierungen aufweisen. Um diese Vorteile zu erreichen, müssen jedoch Lacke eingesetzt werden, die ganz besondere, auf das oben beschriebene Lackierverfahren abgestimmte Eigenschaften aufweisen.

Der in Stufe (1) aufgetragene Basislack sorgt für Farbe, Deckfähigkeit und Effekt (insbesondere bei Verwendung von Metallpigmenten für den Metalleffekt).

Die nach Applikation des Basislacks erhaltene pigmentierte Basislackschicht wird vorzugsweise im nicht eingetrockneten Zustand mit einem Klarlack überlackiert. Anschließend werden Basislackschicht und Klarlackschicht zusammen eingetrocknet. Dabei ist es von entscheidender Bedeutung, daß die in der Basislackschicht enthaltenen Pigmente weder während des Überlackierens mit Klarlack noch während des gemeinsamen Einbrennens in ihrer räumlichen Verteilung und/oder in ihrer räumlichen Orientierung gestört werden. Eine solche Störung führt zu Verschlechterungen des optischen Erscheinungsbildes der Lackierung. Der auf die Basislackschicht aufgetragene Klarlack soll der Zweischichtlackierung insbesondere Glanz, Fülle, Decklackstand und Widerstandsfähigkeit gegen Witterung, Chemikalien, Wasser und physikalische Belastungen verleihen. Der Klarlack darf weder während des Überlackierens der Basislackschicht noch während des Einbrennvorgangs eine Störung der Basislackschicht verursachen, er muß aber auch Klarlackfilme liefern, die nach dem Einbrennen auf der Basislackschicht gut haften und die genannten Eigenschaften zeigen.

Aus ökonomischen und ökologischen Gründen ist es wünschenswert, bei dem in Rede stehenden Verfahren zur Herstellung von Zweischichtlackierungen als Klarlack Pulverklarlacke einzusetzen. Es wurde daher versucht, unter Verwendung von Pulverklarlacken, die ein

Verfahrens zur Herstellung von Zweischichtlackierungen der oben beschriebenen Art, bei dem in Stufe (3) ein Pulverklarlack eingesetzt wird, der ein epoxidgruppenhaltiges Polyacrylatharz als Bindemittel enthält und mit dem Zweischichtlackierungen herstellbar sind, die im Vergleich zu Zweischichtlackierungen des Standes der Technik verbesserte Eigenschaften haben.

Diese Aufgabe wird überraschenderweise durch ein Verfahren der oben beschriebenen Art gelöst, bei dem in Stufe (3) ein Pulverklarlack eingesetzt wird, der als Vernetzungsmittel eine Mischung aus

A) 5 bis 95, vorzugsweise 5 bis 80, besonders bevorzugt 10 bis 50 Gewichtsprozent einer Verbindung, die im statistischen Mittel mindestens zwei Carboxylgruppen und mindestens eine, bevorzugt mindestens zwei Säureanhydridgruppen pro Molekül enthält oder eine Mischung aus solchen Verbindungen und

B) 95 bis 5, vorzugsweise 95 bis 20, besonders bevorzugt 90 bis 50 Gewichtsprozent eines carboxylgruppenhaltigen Polyesterharzes, das erhältlich ist, indem

b1) ein Diol oder eine Mischung aus Diolen, b2) eine Verbindung, die pro Molekül mindestens drei funktionelle Gruppen, ausgewählt aus Hydroxyl-, primären Amino-, sekundären Amino-, Carboxyl- und Säureanhydridgruppen, wobei eine Säureanhydridgruppe als zu zwei Carboxylgruppen äquivalent angesehen wird, enthält oder eine Mischung aus solchen Verbindungen und

b3) eine Dicarbonsäure, ein Dicarbonsäureanhydrid oder eine Mischung aus Dicarbonsäuren und/oder Dicarbonsäureanhydriden

in einem Molverhältnis von (b1):(b2):(b3) = 0,0 bis 3,0:1,0:1,5 bis 9,0, vorzugsweise 0,0 bis 2,0:1,0:2,0 bis 8,0, besonders bevorzugt 0,5 bis 2,0:1,0:2,0 bis 6,0 zu einem Polyesterharz mit einer Säurezahl von 40 bis 300, vorzugsweise 80 bis 250 umgesetzt werden,

enthält, wobei die Gewichtsprozentangaben auf (A) + (B) = 100 Gewichtsprozent bezogen sind.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Zweischichtlackierungen erhalten, die gegenüber Zweischichtlackierungen des Standes der Technik verbesserte Beständigkeiten gegenüber Laugen, Baumharz, Pancreatin, Superbenzin und Methyläthylketon, bessere Kratzfestigkeiten und bessere Metalleffekte aufweisen und härter sind als Zweischichtlackierungen des Standes der Technik.

In Stufe (1) des erfindungsgemäßen Verfahrens können alle zur Herstellung von zweischichtigen Lackierungen geeigneten pigmentierten Basislacke eingesetzt werden. Derartige Basislacke sind dem Fachmann gut bekannt. Es können sowohl wasserverdünnbare Basislacke als auch Basislacke auf Basis von organischen Lösungsmitteln eingesetzt werden. Geeignete Basislacke werden beispielsweise beschrieben in der US-A-3.639.147, DE-A-33 33 072, DE-A-38 14 853, GB-A-2 012 191, US-A-3.953.644, EP-A-260 447, DE-A-39 03 804, EP-A-474 132, EP-A-474 133, EP-A-474 134, EP-A-474 135, EP-A-474 136, EP-A-474 137, EP-A-474 138, EP-A-474 139, EP-A-474 140, EP-A-474 141, EP-A-474 142, EP-A-474 143, EP-A-474 144, EP-A-474 145, EP-A-474 146, EP-A-474 147, EP-A-474 148, EP-A-474 149, EP-A-474 150, EP-A-474 151, EP-A-474 152, EP-A-474 153, EP-A-474 154, EP-A-474 155, EP-A-474 156, EP-A-474 157, EP-A-474 158, EP-A-474 159, EP-A-474 160, EP-A-474 161, EP-A-474 162, EP-A-474 163, EP-A-474 164, EP-A-474 165, EP-A-474 166, EP-A-474 167, EP-A-474 168, EP-A-474 169, EP-A-474 170, EP-A-474 171, EP-A-474 172, EP-A-474 173, EP-A-474 174, EP-A-474 175, EP-A-474 176, EP-A-474 177, EP-A-474 178, EP-A-474 179, EP-A-474 180, EP-A-474 181, EP-A-474 182, EP-A-474 183, EP-A-474 184, EP-A-474 185, EP-A-474 186, EP-A-474 187, EP-A-474 188, EP-A-474 189, EP-A-474 190, EP-A-474 191, EP-A-474 192, EP-A-474 193, EP-A-474 194, EP-A-474 195, EP-A-474 196, EP-A-474 197, EP-A-474 198, EP-A-474 199, EP-A-474 200, EP-A-474 201, EP-A-474 202, EP-A-474 203, EP-A-474 204, EP-A-474 205, EP-A-474 206, EP-A-474 207, EP-A-474 208, EP-A-474 209, EP-A-474 210, EP-A-474 211, EP-A-474 212, EP-A-474 213, EP-A-474 214, EP-A-474 215, EP-A-474 216, EP-A-474 217, EP-A-474 218, EP-A-474 219, EP-A-474 220, EP-A-474 221, EP-A-474 222, EP-A-474 223, EP-A-474 224, EP-A-474 225, EP-A-474 226, EP-A-474 227, EP-A-474 228, EP-A-474 229, EP-A-474 230, EP-A-474 231, EP-A-474 232, EP-A-474 233, EP-A-474 234, EP-A-474 235, EP-A-474 236, EP-A-474 237, EP-A-474 238, EP-A-474 239, EP-A-474 240, EP-A-474 241, EP-A-474 242, EP-A-474 243, EP-A-474 244, EP-A-474 245, EP-A-474 246, EP-A-474 247, EP-A-474 248, EP-A-474 249, EP-A-474 250, EP-A-474 251, EP-A-474 252, EP-A-474 253, EP-A-474 254, EP-A-474 255, EP-A-474 256, EP-A-474 257, EP-A-474 258, EP-A-474 259, EP-A-474 260, EP-A-474 261, EP-A-474 262, EP-A-474 263, EP-A-474 264, EP-A-474 265, EP-A-474 266, EP-A-474 267, EP-A-474 268, EP-A-474 269, EP-A-474 270, EP-A-474 271, EP-A-474 272, EP-A-474 273, EP-A-474 274, EP-A-474 275, EP-A-474 276, EP-A-474 277, EP-A-474 278, EP-A-474 279, EP-A-474 280, EP-A-474 281, EP-A-474 282, EP-A-474 283, EP-A-474 284, EP-A-474 285, EP-A-474 286, EP-A-474 287, EP-A-474 288, EP-A-474 289, EP-A-474 290, EP-A-474 291, EP-A-474 292, EP-A-474 293, EP-A-474 294, EP-A-474 295, EP-A-474 296, EP-A-474 297, EP-A-474 298, EP-A-474 299, EP-A-474 300, EP-A-474 301, EP-A-474 302, EP-A-474 303, EP-A-474 304, EP-A-474 305, EP-A-474 306, EP-A-474 307, EP-A-474 308, EP-A-474 309, EP-A-474 310, EP-A-474 311, EP-A-474 312, EP-A-474 313, EP-A-474 314, EP-A-474 315, EP-A-474 316, EP-A-474 317, EP-A-474 318, EP-A-474 319, EP-A-474 320, EP-A-474 321, EP-A-474 322, EP-A-474 323, EP-A-474 324, EP-A-474 325, EP-A-474 326, EP-A-474 327, EP-A-474 328, EP-A-474 329, EP-A-474 330, EP-A-474 331, EP-A-474 332, EP-A-474 333, EP-A-474 334, EP-A-474 335, EP-A-474 336, EP-A-474 337, EP-A-474 338, EP-A-474 339, EP-A-474 340, EP-A-474 341, EP-A-474 342, EP-A-474 343, EP-A-474 344, EP-A-474 345, EP-A-474 346, EP-A-474 347, EP-A-474 348, EP-A-474 349, EP-A-474 350, EP-A-474 351, EP-A-474 352, EP-A-474 353, EP-A-474 354, EP-A-474 355, EP-A-474 356, EP-A-474 357, EP-A-474 358, EP-A-474 359, EP-A-474 360, EP-A-474 361, EP-A-474 362, EP-A-474 363, EP-A-474 364, EP-A-474 365, EP-A-474 366, EP-A-474 367, EP-A-474 368, EP-A-474 369, EP-A-474 370, EP-A-474 371, EP-A-474 372, EP-A-474 373, EP-A-474 374, EP-A-474 375, EP-A-474 376, EP-A-474 377, EP-A-474 378, EP-A-474 379, EP-A-474 380, EP-A-474 381, EP-A-474 382, EP-A-474 383, EP-A-474 384, EP-A-474 385, EP-A-474 386, EP-A-474 387, EP-A-474 388, EP-A-474 389, EP-A-474 390, EP-A-474 391, EP-A-474 392, EP-A-474 393, EP-A-474 394, EP-A-474 395, EP-A-474 396, EP-A-474 397, EP-A-474 398, EP-A-474 399, EP-A-474 400, EP-A-474 401, EP-A-474 402, EP-A-474 403, EP-A-474 404, EP-A-474 405, EP-A-474 406, EP-A-474 407, EP-A-474 408, EP-A-474 409, EP-A-474 410, EP-A-474 411, EP-A-474 412, EP-A-474 413, EP-A-474 414, EP-A-474 415, EP-A-474 416, EP-A-474 417, EP-A-474 418, EP-A-474 419, EP-A-474 420, EP-A-474 421, EP-A-474 422, EP-A-474 423, EP-A-474 424, EP-A-474 425, EP-A-474 426, EP-A-474 427, EP-A-474 428, EP-A-474 429, EP-A-474 430, EP-A-474 431, EP-A-474 432, EP-A-474 433, EP-A-474 434, EP-A-474 435, EP-A-474 436, EP-A-474 437, EP-A-474 438, EP-A-474 439, EP-A-474 440, EP-A-474 441, EP-A-474 442, EP-A-474 443, EP-A-474 444, EP-A-474 445, EP-A-474 446, EP-A-474 447, EP-A-474 448, EP-A-474 449, EP-A-474 450, EP-A-474 451, EP-A-474 452, EP-A-474 453, EP-A-474 454, EP-A-474 455, EP-A-474 456, EP-A-474 457, EP-A-474 458, EP-A-474 459, EP-A-474 460, EP-A-474 461, EP-A-474 462, EP-A-474 463, EP-A-474 464, EP-A-474 465, EP-A-474 466, EP-A-474 467, EP-A-474 468, EP-A-474 469, EP-A-474 470, EP-A-474 471, EP-A-474 472, EP-A-474 473, EP-A-474 474, EP-A-474 475, EP-A-474 476, EP-A-474 477, EP-A-474 478, EP-A-474 479, EP-A-474 480, EP-A-474 481, EP-A-474 482, EP-A-474 483, EP-A-474 484, EP-A-474 485, EP-A-474 486, EP-A-474 487, EP-A-474 488, EP-A-474 489, EP-A-474 490, EP-A-474 491, EP-A-474 492, EP-A-474 493, EP-A-474 494, EP-A-474 495, EP-A-474 496, EP-A-474 497, EP-A-474 498, EP-A-474 499, EP-A-474 500, EP-A-474 501, EP-A-474 502, EP-A-474 503, EP-A-474 504, EP-A-474 505, EP-A-474 506, EP-A-474 507, EP-A-474 508, EP-A-474 509, EP-A-474 510, EP-A-474 511, EP-A-474 512, EP-A-474 513, EP-A-474 514, EP-A-474 515, EP-A-474 516, EP-A-474 517, EP-A-474 518, EP-A-474 519, EP-A-474 520, EP-A-474 521, EP-A-474 522, EP-A-474 523, EP-A-474 524, EP-A-474 525, EP-A-474 526, EP-A-474 527, EP-A-474 528, EP-A-474 529, EP-A-474 530, EP-A-474 531, EP-A-474 532, EP-A-474 533, EP-A-474 534, EP-A-474 535, EP-A-474 536, EP-A-474 537, EP-A-474 538, EP-A-474 539, EP-A-474 540, EP-A-474 541, EP-A-474 542, EP-A-474 543, EP-A-474 544, EP-A-474 545, EP-A-474 546, EP-A-474 547, EP-A-474 548, EP-A-474 549, EP-A-474 550, EP-A-474 551, EP-A-474 552, EP-A-474 553, EP-A-474 554, EP-A-474 555, EP-A-474 556, EP-A-474 557, EP-A-474 558, EP-A-474 559, EP-A-474 560, EP-A-474 561, EP-A-474 562, EP-A-474 563, EP-A-474 564, EP-A-474 565, EP-A-474 566, EP-A-474 567, EP-A-474 568, EP-A-474 569, EP-A-474 570, EP-A-474 571, EP-A-474 572, EP-A-474 573, EP-A-474 574, EP-A-474 575, EP-A-474 576, EP-A-474 577, EP-A-474 578, EP-A-474 579, EP-A-474 580, EP-A-474 581, EP-A-474 582, EP-A-474 583, EP-A-474 584, EP-A-474 585, EP-A-474 586, EP-A-474 587, EP-A-474 588, EP-A-474 589, EP-A-474 590, EP-A-474 591, EP-A-474 592, EP-A-474 593, EP-A-474 594, EP-A-474 595, EP-A-474 596, EP-A-474 597, EP-A-474 598, EP-A-474 599, EP-A-474 600, EP-A-474 601, EP-A-474 602, EP-A-474 603, EP-A-474 604, EP-A-474 605, EP-A-474 606, EP-A-474 607, EP-A-474 608, EP-A-474 609, EP-A-474 610, EP-A-474 611, EP-A-474 612, EP-A-474 613, EP-A-474 614, EP-A-474 615, EP-A-474 616, EP-A-474 617, EP-A-474 618, EP-A-474 619, EP-A-474 620, EP-A-474 621, EP-A-474 622, EP-A-474 623, EP-A-474 624, EP-A-474 625, EP-A-474 626, EP-A-474 627, EP-A-474 628, EP-A-474 629, EP-A-474 630, EP-A-474 631, EP-A-474 632, EP-A-474 633, EP-A-474 634, EP-A-474 635, EP-A-474 636, EP-A-474 637, EP-A-474 638, EP-A-474 639, EP-A-474 640, EP-A-474 641, EP-A-474 642, EP-A-474 643, EP-A-474 644, EP-A-474 645, EP-A-474 646, EP-A-474 647, EP-A-474 648, EP-A-474 649, EP-A-474 650, EP-A-474 651, EP-A-474 652, EP-A-474 653, EP-A-474 654, EP-A-474 655, EP-A-474 656, EP-A-474 657, EP-A-474 658, EP-A-474 659, EP-A-474 660, EP-A-474 661, EP-A-474 662, EP-A-474 663, EP-A-474 664, EP-A-474 665, EP-A-474 666, EP-A-474 667, EP-A-474 668, EP-A-474 669, EP-A-474 670, EP-A-474 671, EP-A-474 672, EP-A-474 673, EP-A-474 674, EP-A-474 675, EP-A-474 676, EP-A-474 677, EP-A-474 678, EP-A-474 679, EP-A-474 680, EP-A-474 681, EP-A-474 682, EP-A-474 683, EP-A-474 684, EP-A-474 685, EP-A-474 686, EP-A-474 687, EP-A-474 688, EP-A-474 689, EP-A-474 690, EP-A-474 691, EP-A-474 692, EP-A-474 693, EP-A-474 694, EP-A-474 695, EP-A-474 696, EP-A-474 697, EP-A-474 698, EP-A-474 699, EP-A-474 700, EP-A-474 701, EP-A-474 702, EP-A-474 703, EP-A-474 704, EP-A-474 705, EP-A-474 706, EP-A-474 707, EP-A-474 708, EP-A-474 709, EP-A-474 710, EP-A-474 711, EP-A-474 712, EP-A-474 713, EP-A-474 714, EP-A-474 715, EP-A-474 716, EP-A-474 717, EP-A-474 718, EP-A-474 719, EP-A-474 720, EP-A-474 721, EP-A-474 722, EP-A-474 723, EP-A-474 724, EP-A-474 725, EP-A-474 726, EP-A-474 727, EP-A-474 728, EP-A-474 729, EP-A-474 730, EP-A-474 731, EP-A-474 732, EP-A-474 733, EP-A-474 734, EP-A-474 735, EP-A-474 736, EP-A-474 737, EP-A-474 738, EP-A-474 739, EP-A-474 740, EP-A-474 741, EP-A-474 742, EP-A-474 743, EP-A-474 744, EP-A-474 745, EP-A-474 746, EP-A-474 747, EP-A-474 748, EP-A-474 749, EP-A-474 750, EP-A-474 751, EP-A-474 752, EP-A-474 753, EP-A-474 754, EP-A-474 755, EP-A-474 756, EP-A-474 757, EP-A-474 758, EP-A-474 759, EP-A-474 760, EP-A-474 761, EP-A-474 762, EP-A-474 763, EP-A-474 764, EP-A-474 765, EP-A-474 766, EP-A-474 767, EP-A-474 768, EP-A-474 769, EP-A-474 770, EP-A-474 771, EP-A-474 772, EP-A-474 773, EP-A-474 774, EP-A-474 775, EP-A-474 776, EP-A-474 777, EP-A-474 778, EP-A-474 779, EP-A-474 780, EP-A-474 781, EP-A-474 782, EP-A-474 783, EP-A-474 784, EP-A-474 785, EP-A-474 786, EP-A-474 787, EP-A-474 788, EP-A-474 789, EP-A-474 790, EP-A-474 791, EP-A-474 792, EP-A-474 793, EP-A-474 794, EP-A-474 795, EP-A-474 796, EP-A-474 797, EP-A-474 798, EP-A-474 799, EP-A-474 800, EP-A-474 801, EP-A-474 802, EP-A-474 803, EP-A-474 804, EP-A-474 805, EP-A-474 806, EP-A-474 807, EP-A-474 808, EP-A-474 809, EP-A-474 810, EP-A-474 811, EP-A-474 812, EP-A-474 813, EP-A-474 814, EP-A-474 815, EP-A-474 816, EP-A-474 817, EP-A-474 818, EP-A-474 819, EP-A-474 820, EP-A-474 821, EP-A-474 822, EP-A-474 823, EP-A-474 824, EP-A-474 825, EP-A-474 826, EP-A-474 827, EP-A-474 828, EP-A-474 829, EP-A-474 830, EP-A-474 831, EP-A-474 832, EP-A-474 833, EP-A-474 834, EP-A-474 835, EP-A-474 836, EP-A-474 837, EP-A-474 838, EP-A-474 839, EP-A-474 840, EP-A-474 841, EP-A-474 842, EP-A-474 843, EP-A-474 844, EP-A-474 845, EP-A-474 846, EP-A-474 847, EP-A-474 848, EP-A-474 849, EP-A-474 850, EP-A-474 851, EP-A-474 852, EP-A-474 853, EP-A-474 854, EP-A-474 855, EP-A-474 856, EP-A-474 857, EP-A-474 858, EP-A-474 859, EP-A-474 860, EP-A-474 861, EP-A-474 862, EP-A-474 863, EP-A-474 864, EP-A-474 865, EP-A-474 866, EP-A-474 867, EP-A-474 868, EP-A-474 869, EP-A-474 870, EP-A-474 871, EP-A-474 872, EP-A-474 873, EP-A-474 874, EP-A-474 875, EP-A-474 876, EP-A-474 877, EP-A-474 878, EP-A-474 879, EP-A-474 880, EP-A-474 881, EP-A-474 882, EP-A-474 883, EP-A-474 884, EP-A-474 885, EP-A-474 886, EP-A-474 887, EP-A-474 888, EP-A-474 889, EP-A-474 890, EP-A-474 891, EP-A-474 892, EP-A-474 893, EP-A-474 894, EP-A-474 895, EP-A-474 896, EP-A-474 897, EP-A-474 898, EP-A-474 899, EP-A-474 900, EP-A-474 901, EP-A-474 902, EP-A-474 903, EP-A-474 904, EP-A-474 905, EP-A-474 906, EP-A-474 907, EP-A-474 908, EP-A-474 909, EP-A-474 910, EP-A-474 911, EP-A-474 912, EP-A-474 913, EP-A-474 914, EP-A-474 915, EP-A-474 916, EP-A-474 917, EP-A-474 918, EP-A-474 919, EP-A-474 920, EP-A-474 921, EP-A-474 922, EP-A-474 923, EP-A-474 924, EP-A-474 925, EP-A-474 926, EP-A-474 927, EP-A-474 928, EP-A-474 929, EP-A-474 930, EP-A-474 931, EP-A-474 932, EP-A-474 933, EP-A-474 934, EP-A-474 935, EP-A-474 936, EP-A-474 937, EP-A-474 938, EP-A-474 939, EP-A-474 940, EP-A-474 941, EP-A-474 942, EP-A-474 943, EP-A-474 944, EP-A-474 945, EP-A-474 946, EP-A-474 947, EP-A-474 948, EP-A-474 949, EP-A-474 950, EP-A-474 951, EP-A-474 952, EP-A-474 953, EP-A-474 954, EP-A-474 955, EP-A-474 956, EP-A-474 957, EP-A-474 958, EP-A-474 959, EP-A-474 960, EP-A-474 961, EP-A-474 962, EP-A-474 963, EP-A-474 964, EP-A-474 965, EP-A-474 966, EP-A-474 967, EP-A-474 968, EP-A-474 969, EP-A-474 970, EP-A-474 971, EP-A-474 972, EP-A-474 973, EP-A-474 974, EP-A-474 975, EP-A-474 976, EP-A-474 977, EP-A-474 978, EP-A-474 979, EP-A-474 980, EP-A-474 981, EP-A-474 982, EP-A-474 983, EP-A-474 984, EP-A-474 985, EP-A-474 986, EP-A-474 987, EP-A-474 988, EP-A-474 989, EP-A-474 990, EP-A-474 991, EP-A-474 992, EP-A-474 993, EP-A-474 994, EP-A-474 995, EP-A-474 996, EP-A-474 997, EP-A-474 998, EP-A-474 999, EP-A-474 1000, EP-A-474 1001, EP-A-474 1002, EP-A-474 1003, EP-A-474 1004, EP-A-474 1005, EP-A-474 1006, EP-A-474 1007, EP-A-474 1008, EP-A-474 1009, EP-A-474 1010, EP-A-474 1011, EP-A-474 1012, EP-A-474 1013, EP-A-474 1014, EP-A-474 1015, EP-A-474 1016, EP-A-474 1017, EP-A-474 1018, EP-A-474 1019, EP-A-474 1020, EP-A-474 1021, EP-A-474 1022, EP-A-474 1023, EP-A-474 1024, EP-A-474 1025, EP-A-474 1026, EP-A-474 1027, EP-A-474 1028, EP-A-474 1029, EP-A-474 1030, EP-A-474 1031, EP-A-474 1032, EP-A-474 1033, EP-A-474 1034, EP-A-474 1035, EP-A-474 1036, EP-A-474 1037, EP-A-474 1038, EP-A-474 1039, EP-A-474 1040, EP-A-474 1041, EP-A-474 1042, EP-A-474 1043, EP-A-474 1044, EP-A-474 1045, EP-A-474 1046, EP-A-474 1047, EP-A-474 1048, EP-A-474 1049, EP-A-474 1050, EP-A-474 1051, EP-A-474 1052, EP-A-474 1053, EP-A-47

In Stufe (2) des erfindungsgemäßen Verfahrens werden dem in Stufe (1) applizierten Basislack in einer Abunstphase die organische Lösemittel bzw. das Wasser entzogen. Es ist bevorzugt, daß in Stufe (2) die Basislacksschicht nicht eingebrannt wird. Es ist selbstverständlich auch möglich, in Stufe (2) die Basislacksschicht wenigstens teilweise einzubrennen. Das ist aber aus ökonomischen Gründen nachteilig, weil dann zur Herstellung der Zweischichtlackierung zwei anstelle von einem Einbrennvorgang benötigt werden.

Es ist erfindungswesentlich, daß in Stufe (3) des erfindungsgemäßen Verfahrens ein Pulverklarlack aufgebracht wird, der ein epoxidgruppenhaltiges Polyacrylatharz als Bindemittel und als Vernetzungsmittel eine Mischung aus

A) 5 bis 95, vorzugsweise 5 bis 80, besonders bevorzugt 10 bis 50 Gewichtsprozent einer Verbindung, die im statistischen Mittel mindestens zwei Carboxylgruppen und mindestens eine, bevorzugt mindestens zwei Säureanhydridgruppen pro Molekül enthält oder eine Mischung aus solchen Verbindungen und

B) 95 bis 5, vorzugsweise 95 bis 20, besonders bevorzugt 90 bis 50 Gewichtsprozent eines carboxylgruppenhaltigen Polyesterharzes, das erhältlich ist, indem

b1) ein Diol oder eine Mischung aus Diolen,

b2) eine Verbindung, die pro Molekül mindestens drei funktionelle Gruppen, ausgewählt aus Hydroxyl-, primären Amino-, sekundären Amino-, Carboxyl- und Säureanhydridgruppen, wobei eine Säureanhydridgruppe als zu zwei Carboxylgruppen äquivalent angesehen wird, enthält oder eine Mischung aus solchen Verbindungen und

b3) eine Dicarbonsäure, ein Dicarbonsäureanhydrid oder eine Mischung aus Dicarbonsäuren und/oder Dicarbonsäureanhydriden

in einem Molverhältnis von (b1):(b2):(b3) = 0,0 bis 3,0:1,0:1,5 bis 9,0, vorzugsweise 0,0 bis 2,0:1,0:2,0 bis 8,0, besonders bevorzugt 0,5 bis 2,0:1,0:2,0 bis 6,0 zu einem Polyesterharz mit einer Säurezahl von 40 bis 300 vorzugsweise 80 bis 250 umgesetzt werden

enthält, wobei die Gewichtsprozentangaben auf (A) + (B) = 100 Gewichtsprozent bezogen sind.

Unter Pulverklarlacken werden Pulverlacke verstanden, die transparent sind, d. h. sie enthalten entweder keine Pigmente oder sie sind so pigmentiert, daß sie noch transparent sind.

Unter einem epoxidgruppenhaltigen Polyacrylatharz wird ein Polymer verstanden, das durch Copolymerisation von mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer, das mindestens eine Epoxidgruppe im Molekül enthält, mit mindestens einem weiteren ethylenisch ungesättigten Monomer, das keine Epoxidgruppe im Molekül enthält, herstellbar ist, wobei mindestens eines der Monomere ein Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure ist.

Epoxidgruppenhaltige Polyacrylatharze sind bekannt (vgl. z. B. EP-A-299 420, DE-B-22 14 650, US-A-4,091,048 und US-A-3,781,379).

Als Beispiele für ethylenisch ungesättigte Monomere, die mindestens eine Epoxidgruppe im Molekül enthalten, werden Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat und Allylglycidylether genannt.

Als Beispiele für ethylenisch ungesättigte Monomere, die keine Epoxidgruppe im Molekül enthalten, werden Alkylester der Acryl- und Methacrylsäure, die 1 bis 20 Kohlenstoffatome im Alkylrest enthalten, insbesondere Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Butylacrylat, Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und 2-Ethylhexylmethacrylat genannt. Weitere Beispiele für ethylenisch ungesättigte Monomere, die keine Epoxidgruppen im Molekül enthalten, sind Säuren, wie z. B. Acrylsäure und Methacrylsäure, Säureamide, wie z. B. Acrylsäure- und Methacrylsäureamid, vinylaromatische Verbindungen, wie Styrol, Methylstyrol und Vinyltoluol, Nitrile, wie Acrylnitril und Methacrylnitril, Vinyl- und Vinylidenhalogenide, wie Vinylchlorid und Vinylidenfluorid, Vinylester, wie z. B. Vinylacetat und hydroxylgruppenhaltige Monomere, wie z. B. Hydroxyethylacrylat und Hydroxyethylmethacrylat.

Das epoxidgruppenhaltige Polyacrylatharz weist üblicherweise ein Epoxidäquivalentgewicht von 400 bis 2500, vorzugsweise 500 bis 1500, besonders bevorzugt 600 bis 1200, ein zahlenmittleres Molekulargewicht (gel-permeationschromatisch unter Verwendung eines Polystyrolstandards bestimmt) von 1000 bis 15000, vorzugsweise von 1200 bis 7000, besonders bevorzugt von 1500 bis 5000 und eine Glasübergangstemperatur (T_G) von 30 bis 80, vorzugsweise von 40 bis 70, besonders bevorzugt von 40 bis 60°C auf (gemessen mit Hilfe der differential scanning calorimetrie (DSC)).

Das epoxidgruppenhaltige Polyacrylatharz kann nach allgemein gut bekannten Methoden durch radikalische Polymerisation hergestellt werden.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Pulverklarlacke enthalten als Vernetzungsmittel eine Mischung aus

A) 5 bis 95 vorzugsweise 5 bis 80, besonders bevorzugt 10 bis 50 Gewichtsprozent einer Verbindung, die im statistischen Mittel mindestens zwei Carboxylgruppen und mindestens eine, bevorzugt mindestens zwei Säureanhydridgruppen pro Molekül enthält oder eine Mischung aus solchen Verbindungen und

B) 95 bis 5, vorzugsweise 95 bis 20, besonders bevorzugt 90 bis 50 Gewichtsprozent eines carboxylgruppenhaltigen Polyesterharzes, das erhältlich ist, indem

b1) ein Diol oder eine Mischung aus Diolen,

b2) eine Verbindung, die pro Molekül mindestens drei funktionelle Gruppen, ausgewählt aus Hydroxyl-, primären Amino-, sekundären Amino-, Carboxyl- und Säureanhydridgruppen, wobei eine Säureanhydridgruppe als zu zwei Carboxylgruppen äquivalent angesehen wird, enthält oder eine Mischung aus solchen Verbindungen und

b3) eine Dicarbonsäure, ein Dicarbonsäureanhydrid oder eine Mischung aus Dicarbonsäuren und/oder Dicarbonsäureanhydriden

in einem Molverhältnis von (b1):(b2):(b3) = 0,0 bis 3,0:1,0:1,5 bis 9,0, vorzugsweise 0,0 bis 2,0:1,0:2,0 bis 8,0 besonders bevorzugt 0,5 bis 2,0:1,0:2,0 bis 6,0 zu einem Polyesterharz mit einer Säurezahl von 40 bis 300, vorzugsweise 80 bis 250 umgesetzt werden,

wobei die Gewichtsprozentangaben auf (A) + (B) = 100 Gewichtsprozent bezogen sind.

Als Komponente (A) können Polyanhydride von

Polycarbonsäuren oder Mischungen aus Polycarbonsäuren, insbesondere Polyanhydride von Dicarbonsäuren oder Mischungen aus Dicarbonsäuren eingesetzt werden.

Derartige Polyanhydride sind herstellbar, indem der Polycarbonsäure bzw. der Mischung aus Polycarbonsäuren Wasser entzogen wird, wobei jeweils zwei Carboxylgruppen zu einer Anhydridgruppe umgesetzt werden. Derartige Herstellungsverfahren sind gut bekannt und brauchen daher nicht näher erläutert zu werden.

Als Komponente (A) können auch mit einem Polyol modifizierte Polyanhydride wie sie in der EP-A-299 420 beschrieben werden, eingesetzt werden.

Als Komponente (A) werden vorzugsweise lineare Polyanhydride von aliphatischen oder cycloaliphatischen Dicarbonsäuren mit 3 bis 20, vorzugsweise 6 bis 12 Kohlenstoffatomen im Molekül oder lineare Polyanhydride von Mischungen aus solchen Dicarbonsäuren eingesetzt. Konkrete Beispiele für bevorzugt eingesetzte Polyanhydride sind Poly(adipinsäureanhydrid), Poly(azelaensäureanhydrid), Poly(sebazinsäureanhydrid), Poly(dodecandisäureanhydrid) und Poly(cyclohexandicarbonsäureanhydrid).

Das als Komponente (B) eingesetzte carboxylgruppenhaltige Polyesterharz ist erhältlich, indem

- b1) ein Diol oder eine Mischung aus Diolen,
- b2) eine Verbindung, die pro Molekül mindestens drei funktionelle Gruppen, ausgewählt aus Hydroxyl-, primären Amino-, sekundären Amino-, Carboxyl- und Säureanhydridgruppen, wobei eine Säureanhydridgruppe als zu zwei Carboxylgruppen äquivalent angesehen wird, enthält oder eine Mischung aus solchen Verbindungen und
- b3) eine Dicarbonsäure, ein Dicarbonsäureanhydrid oder eine Mischung aus Dicarbonsäuren und/oder Dicarbonsäureanhydriden

in einem Molverhältnis von (b1) : (b2) : (b3) = 0,0 bis 3,0 : 1,0 : 1,5 bis 9,0, vorzugsweise 0,0 bis 2,0 : 1,0 : 2,0 bis 8,0, besonders bevorzugt 0,5 bis 2,0 : 1,0 : 2,0 bis 6,0 zu einem Polyesterharz mit einer Säurezahl von 40 bis 300, vorzugsweise 80 bis 250, umgesetzt werden.

Die Umsetzung von (b1), (b2) und (b3) wird nach den gut bekannten Methoden der Polyesterharzherstellung durchgeführt. Die Reaktionstemperaturen liegen üblicherweise bei 140 bis 240, vorzugsweise bei 160 bis 200°C.

Als Komponente (b1) wird ein Diol oder eine Mischung aus Diolen eingesetzt. Unter einem Diol wird eine organische Verbindung, die pro Molekül zwei Hydroxylgruppen enthält, verstanden. Beispiele für einsetzbare Diole sind Ethylenglykol, Propylenglykol, Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol, Cyclohexandiol, Cyclohexandimethanol, hydriertes Bisphenol-A, Ethylenoxid- oder Propylenoxid-Addukte von Bisphenol-A, hydriertem Bisphenol-A und Diethylenglykol. Als Komponente (b1) werden vorzugsweise aliphatische oder cycloaliphatische Diole mit 2 bis 16, vorzugsweise 2 bis 12 Kohlenstoffatomen im Molekül oder Mischungen aus sol-

eine Mischung aus solchen Verbindungen.

Als Komponente (b2) können beispielsweise Verbindungen eingesetzt werden, die pro Molekül mindestens drei Hydroxylgruppen enthalten. Beispiele für solche Verbindungen sind Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Trimethylethanol und Glycerin.

Als Komponente (b2) können auch Verbindungen eingesetzt werden, die pro Molekül zwei Hydroxyl- und eine Carboxylgruppe enthalten. Ein Beispiel für eine solche Verbindung ist Dimethylolpropionsäure.

Als Komponente (b2) können auch Verbindungen eingesetzt werden, die pro Molekül zwei primäre Amino- und eine Hydroxylgruppe enthalten. Ein Beispiel für eine solche Verbindung ist Diaminopropanol.

Als Komponente (b2) können auch Verbindungen eingesetzt werden, die pro Molekül mindestens drei Carboxyl- bzw. mindestens eine Säureanhydrid- und eine Carboxylgruppe enthalten. Beispiele für derartige Verbindungen sind Trimellithsäure, Trimellithsäureanhydrid, Pyromellithsäure und Pyromellithsäureanhydrid.

Als Komponente (b3) wird eine Dicarbonsäure, ein Dicarbonsäureanhydrid oder eine Mischung aus Dicarbonsäuren und/oder Dicarbonsäureanhydriden eingesetzt. Beispiele für einsetzbare Dicarbonsäuren sind gesättigte und ungesättigte aliphatische oder cycloaliphatische Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, Sebazinsäure, Azelaensäure, Dodecandisäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Bernsteinsäure, Hexahydrophthalsäure und Tetrahydrophthalsäure. Beispiele für einsetzbare Dicarbonsäureanhydride sind die Anhydride der genannten Säuren.

Als Komponente (b3) können auch aromatische Dicarbonsäuren und deren Anhydride, wie z. B. Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure eingesetzt werden. Der Einsatz von aromatischen Dicarbonsäuren und deren Anhydriden ist weniger bevorzugt.

Die Mischung aus (A) und (B) wird üblicherweise in einer solchen Menge eingesetzt, daß pro Äquivalent Epoxidgruppen des epoxidgruppenhaltigen Polyacrylatharzes 0,5 bis 1,5, vorzugsweise 0,75 bis 1,25 Äquivalente Carboxylgruppen vorliegen, wobei jede Anhydridgruppe als zu einer Carboxylgruppe äquivalent angesehen wird. Die Menge an vorliegenden Carboxylgruppen kann durch Titration mit einer alkoholischen KOH-Lösung ermittelt werden. Bei dieser Titration wird für jede Anhydridgruppe eine monofunktionelle Carboxylgruppe bestimmt.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Pulverklarlacke können neben dem epoxidgruppenhaltigen Polyacrylatharz und der Mischung aus (A) und (B) noch einen oder mehrere Vernetzungskatalysatoren, transparente Pigmente sowie weitere, für Pulverklarlacke übliche Zusätze wie z. B. UV-Stabilisatoren und Verlaufshilfsmittel enthalten.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Pulverklarlacke können hergestellt werden, indem das epoxidgruppenhaltige Polyacrylatharz, die Mischung aus (A) und (B) sowie gegebenenfalls weitere übliche Zusätze vermischt werden, die Mischung extrudiert und das erhaltene Extrudat vermahlen wird.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Zweischichtlackierungen können auf beliebige Substrate, wie z. B. Metall, Holz, Glas oder Kunststoff

Gruppen, ausgewählt aus Hydroxyl-, primären Amino-, sekundären Amino-, Carboxyl- und Säureanhydridgruppen, wobei eine Säureanhydridgruppe als zu zwei Carboxylgruppen äquivalent angesehen wird, enthält oder

ungen für Automobillackierungen hergestellt werden. Aus den erfindungsgemäß eingesetzten Pulverklarlacken können durch Zumischen von weißen oder farbigen Pigmenten auch farbige Pulverlacke hergestellt

werden. Diese Pulverlacke können auch zur einschichtigen Beschichtung von beliebigen Substraten, wie z. B. Metall, Holz, Glas oder Kunststoff eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Pulverlacke können mit Hilfe aller für Pulverlacke gebräuchliche Applikationstechniken appliziert werden. Die Pulverlacke werden vorzugsweise elektrostatisch appliziert.

Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen näher erläutert. Alle Angaben über Teile und Prozentsätze sind Gewichtsangaben, falls nicht ausdrücklich etwas anderes festgestellt wird.

1. Herstellung eines epoxidgruppenhaltigen Polyacrylatharzes

Zu 30,0 Gewichtsteilen Xylol wird innerhalb von 4 Stunden eine Mischung aus 37,06 Gewichtsteilen Methylmethacrylat, 14,40 Gewichtsteilen Glycidylmethacrylat, 9,00 Gewichtsteilen n-Butylacrylat und 6,54 Gewichtsteilen Styrol bei 120°C gegeben. Beginnend mit der Zugabe der Monomerenmischung werden 3,0 Teile tert. Butylper-2-ethylhexanoat (TBPEH; Hersteller: Peroxid Chemie) innerhalb von 4,5 Stunden zugegeben. Während der Zugabe der Monomerenmischung und des Peroxids beträgt die Reaktionstemperatur 140°C. Diese Temperatur wird nach Beendigung der Zugabe des Peroxids noch für eine Stunde gehalten. Dann wird das Xylol bei vermindertem Druck entfernt, das Kunstharz auf 180°C erhitzt und aus dem Reaktionsgefäß abgelassen. Das erhaltene Polyacrylatharz weist ein Epoxidäquivalentgewicht von 686 g/mol auf.

2. Herstellung der Komponente (A)

67,2 Gewichtsteile Dodecandisäure werden zusammen mit 29,8 Gewichtsteilen Essigsäureanhydrid in ein Reaktionsgefäß mit Rückflußfühler eingewogen. Die Mischung wird langsam erhitzt bis Rückfluß einsetzt und 3 Stunden unter Rückfluß belassen. Danach wird die entstandene Essigsäure abdestilliert. Anschließend wird das Reaktionsprodukt nochmals mit 3,00 Gewichtsteilen Essigsäureanhydrid versetzt und für eine Stunde auf Rückflußtemperatur erhitzt. Schließlich wird die entstandene Essigsäure abdestilliert und das Reaktionsprodukt bei 90°C aus dem Reaktionsgefäß abgelassen.

3. Herstellung der Komponente (B)

3.1. 153,3 g Hexandiol-1,6, 370,6 g Trimethylolpropan, 119,9 g Diethylenglykol und 1419,3 g Hexahydrophthalsäureanhydrid werden in einen Reaktionskessel eingewogen.

Die Mischung wird langsam aufgeheizt und das entstehende Wasser dem Reaktionsgemisch mit Hilfe eines Wasserabscheiders entzogen. Sobald das Reaktionsprodukt eine Säurezahl von 160 erreicht hat wird abgekühlt und bei 100°C aus dem Reaktionsgefäß abgelassen. Das so erhaltene carboxylgruppenhaltige Polyesterharz weist eine Glasübergangstemperatur (T_G) von 26°C auf.

3.2. 612,9 g Cyclohexandimethanol-1,4, 513,9 g Bernsteinsäureanhydrid, 792,4 g Hexahydrophthalsäureanhydrid und 328,8 g Trimethylolpropan werden in einen Reaktionskessel eingewogen. Die Mischung wird langsam aufgeheizt und das entstehende Wasser dem Reaktionsgemisch mit Hilfe eines Wasserabscheiders entzogen. Sobald das Reaktionsprodukt eine Säurezahl von 135 erreicht hat, wird abgekühlt und bei 100°C aus dem

Reaktionsgefäß abgelassen. Das so erhaltene carboxylgruppenhaltige Polyesterharz weist eine Glasübergangstemperatur (T_G) von 25°C auf.

4. Herstellung erfindungsgemäßer Pulverklarlacke

4.1. 1372 g des gemäß Punkt 1 hergestellten epoxidgruppenhaltigen Polyacrylatharzes werden zusammen mit 124 g der gemäß Punkt 2 hergestellten Komponente (A), 438 g der gemäß Punkt 3.1 hergestellten Komponente (B), 48,8 g eines ersten Lichtschutzmittels (Tinuvin® 900, Hersteller: Ciba Geigy AG), 32,5 g eines zweiten Lichtschutzmittels (Tinuvin® 144, Hersteller: Ciba Geigy AG), 813 g Benzoin und 8,13 g eines Verlaufsmittels auf Polyacrylatharzbasis (Perenol® F40, Hersteller: Henkel KGaA) in einer Vorschneidemühle zerkleinert und vorgemischt. Die so erhaltene Mischung wird anschließend in einem Ko-Knetter der Firma Buss (Typ PLK 46) extrudiert, wobei die Temperatur in der Mitte des Extrusionsraums 90–110°C beträgt. Das Extrudat wird schnell auf Raumtemperatur abgekühlt, in einer Prall-Mühle (ACM 2 L der Firma Hosokawa MikroPul) zu einem Pulver mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 30–40 µm vermahlen und durch ein Sieb mit einer Porengröße von 125 µm gesiebt.

4.2. 1372 g des gemäß Punkt 1 hergestellten epoxidgruppenhaltigen Polyacrylatharzes werden zusammen mit 126,7 g der gemäß Punkt 2 hergestellten Komponente (A), 553,3 g der gemäß Punkt 3.1 hergestellten Komponente (B), 53,9 g eines ersten Lichtschutzmittels (Tinuvin® 900, Hersteller: Ciba Geigy AG), 36,0 g eines zweiten Lichtschutzmittels (Tinuvin® 144, Hersteller: Ciba Geigy AG), 9,0 g Benzoin und 9,0 g eines Verlaufsmittels auf Polyacrylatharzbasis (Perenol® F40, Hersteller: Henkel KGaA), in einer Vorschneidemühle zerkleinert und gemischt. Die so erhaltene Mischung wird anschließend in einem Ko-Knetter der Firma Buss (Typ PLK 46) extrudiert, wobei die Temperatur in der Mitte des Extrusionsraumes 90–110°C beträgt. Das Extrudat wird schnell auf Raumtemperatur abgekühlt, in einer Prall-Mühle (ACM 2 L der Hosokawa MikroPul) zu einem Pulver mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 30–40 µm vermahlen und durch ein Sieb mit einer Porengröße von 125 µm gesiebt.

5. Herstellung von Pulverklarlacken des Standes der Technik

5.1. Herstellung eines gemäß der Lehre der EP-A-299 420 modifizierten polymeren Anhydrids

874 Gewichtsteile der gemäß Punkt 2. hergestellten Komponente (A) werden mit 97,8 Gewichtsteilen Trimethylolpropan versetzt und die Reaktionsmischung 1,5 Stunden lang bei 130°C gehalten. Anschließend wird das Reaktionsprodukt bei 90°C aus dem Reaktionsgefäß abgelassen.

5.2. Herstellung eines Pulverklarlackes gemäß Lehre der EP-A-299 420

1372 g des gemäß Punkt 1 hergestellten epoxidgruppenhaltigen Polyacrylatharzes werden zusammen mit 380 g des gemäß Punkt 5.1 modifizierten polymeren Anhydrides, 44,2 g eines ersten Lichtschutzmittels (Tinuvin® 900, Hersteller: Ciba Geigy AG) 29,5 g eines zweiten Lichtschutzmittels (Tinuvin® 144, Hersteller: Ciba Geigy AG) 7,4 g Benzoin und 7,4 g eines Verlaufsmittels

auf Polyacrylatbasis (Perenol® F40, Hersteller: Henkel) in einer Vorschneidemühle zerkleinert und vorgemischt. Die so erhaltene Mischung wird anschließend in einem Ko-Kneter der Firma Buss (Typ PLK 46) extrudiert, wobei die Temperatur in der Mitte des Extrusionsraums 90–110°C beträgt. Das Extrudat wird schnell auf Raumtemperatur abgekühlt, in einer Prall-Mühle (ACM 2 L der Firma Hosokawa MikroPul) zu einem Pulver mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 30–40 µm vermahlen und durch ein Sieb mit einer Porengröße von 125 µm gesiebt. In diesem Pulverlack ist so viel des gemäß Punkt 5.1 modifizierten polymeren Anhydrides enthalten, daß — wie in den gemäß Punkt 4.1. und 4.2. hergestellten erfindungsgemäßen Pulverlacken — pro Epoxidgruppe des Polyacrylatharzes eine freie Carboxylgruppe bzw. eine Anhydridgruppe des Vernetzungsmittels vorhanden ist. Von den übrigen Komponenten wurden jeweils so viel eingesetzt, daß die prozentualen Anteile — bezogen auf den Gehalt an Bindemittel plus Vernetzungsmittel gleich 100 Gew.-% — denen in den gemäß Punkt 4.1. und 4.2. hergestellten erfindungsgemäßen Pulverklarlacken entsprechen.

5.3. Herstellung eines Pulverklarlackes, der ausschließlich die Komponente (A) als Vernetzungsmittel enthält

1372 g des gemäß Punkt 1 hergestellten epoxidgruppenhaltigen Polyacrylatharzes werden zusammen mit 380 g der gemäß Punkt 2 hergestellten Komponente (A), 44,2 g eines ersten Lichtschutzmittels (Tinuvin® 900, Hersteller: Ciba Geigy AG), 29,5 g eines zweiten Lichtschutzmittels (Tinuvin® 144, Hersteller: Ciba Geigy AG), 7,4 g Benzoin und 7,4 g eines Verlaufsmittels auf Polyacrylatharzbasis (Perenol® F40, Hersteller: Henkel KGaA) in einer Vorschneidemühle zerkleinert und vorgemischt. Die so erhaltene Mischung wird anschließend in einem Ko-Kneter der Firma Buss (Typ PLK 46) extrudiert, wobei die Temperatur in der Mitte des Extrusionsraumes 90–110°C beträgt. Das Extrudat wird schnell auf Raumtemperatur abgekühlt, in einer Prall-Mühle (ACM 2 L der Firma Hosokawa MikroPul) zu einem Pulver mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 30–40 µm vermahlen und durch ein Sieb mit einer Porengröße von 125 µm gesiebt. In diesem Pulverlack sind so viel des gemäß Punkt 5.1 modifizierten polymeren Anhydrides enthalten, daß — wie in den gemäß Punkt 4.1 und 4.2 hergestellten erfindungsgemäßen Pulverklarlacken — pro Epoxidgruppe des Polyacrylatharzes eine freie Carboxylgruppe bzw. eine Anhydridgruppe des Vernetzungsmittels vorhanden ist. Von den übrigen Komponenten wurde jeweils so viel eingesetzt, daß die prozentualen Anteile — bezogen auf den Gehalt an Bindemittel plus Vernetzungsmittel gleich 100 Gew.-% — denen in den gemäß Punkt 4.1. und 4.2. hergestellten erfindungsgemäßen Pulverlacken entsprechen.

6. Herstellung von Zweischichtlackierungen

Auf mit einer handelsüblichen Elektrotauchlackierung und einem handelsüblichen Füller beschichtete

Stahlbleche werden dann die gemäß Punkt 4.1., 4.2., 5.2. und 5.3 hergestellten Pulverklarlacke elektrostatisch so überlackiert, daß eine Filmdicke des Klarlackes von 50 bis 60 µm erhalten wird. Schließlich werden Basislack und Pulverklarlack 20 Minuten bei 160°C (Objekttemperatur) eingebrannt.

Die Zweischichtlackierungen, die unter Verwendung der gemäß Punkt 4.1. und 4.2. hergestellten erfindungsgemäßen Pulverklarlacke hergestellt worden sind, zeigen bessere Beständigkeiten gegenüber Laugen, Baumharz, Pankreatin, Superbenzin und Methylethylketon, bessere Kratzfestigkeiten, bessere Metalleffekte und sind härter als die Zweischichtlackierungen, die unter Verwendung der gemäß Punkt 5.2. und 5.3. hergestellten Pulverklarlacke des Standes der Technik hergestellt worden sind.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Zweischichtlackierungen auf einer Substratoberfläche, bei dem

- 1) ein pigmentierter Basislack auf die Substratoberfläche aufgebracht wird
 - 2) aus dem in Stufe (1) aufgetragenen Lack ein Polymerfilm gebildet wird
 - 3) auf die so erhaltene Basislackschicht ein Pulverklarlack aufgebracht wird, der ein epoxidgruppenhaltiges Polyacrylatharz als Bindemittel enthält und anschließend
 - 4) die Basislackschicht zusammen mit der Pulverklarlackschicht eingebrannt wird,
- dadurch gekennzeichnet, daß der in Stufe (3) eingesetzte Pulverklarlack als Vernetzungsmittel eine Mischung aus

- A) 5 bis 95 Gewichtsprozent einer Verbindung, die im statistischen Mittel mindestens zwei Carboxylgruppen und mindestens eine Säureanhydridgruppe pro Molekül enthält oder eine Mischung aus solchen Verbindungen und
- B) 95 bis 5 Gewichtsprozent eines carboxylgruppenhaltigen Polyesterharzes, das erhältlich ist, indem

b1) ein Diol oder eine Mischung aus Diolen,

b2) eine Verbindung, die pro Molekül mindestens drei funktionelle Gruppen, ausgewählt aus Hydroxyl-, primären Amino-, sekundären Amino-, Carboxyl- und Säureanhydridgruppen, wobei eine Säureanhydridgruppe als zu zwei Carboxylgruppen äquivalent angesehen wird, enthält oder eine Mischung aus solchen Verbindungen und

b3) eine Dicarbonsäure, ein Dicarbonsäureanhydrid oder eine Mischung aus Dicarbonsäuren und/oder Dicarbonsäureanhydriden

in einem Molverhältnis von (b1) : (b2) : (b3) = 0,0 bis 3,0 : 1,0 : 1,5 bis 9,0 zu einem Polyesterharz mit einer Säurezahl von 40 bis 300 umgesetzt werden

enthält, wobei die Gewichtsprozentangaben auf

acrylatharz als Bindemittel enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Vernetzungsmittel eine Mischung aus

- A) 5 bis 95 Gewichtsprozent einer Verbindung,

die im statistischen Mittel mindestens zwei Carboxylgruppen und mindestens eine Säureanhydridgruppe pro Molekül enthält oder eine Mischung aus solchen Verbindungen und B) 95 bis 5 Gewichtsprozent eines carboxylgruppenhaltigen Polyesterharzes, das erhältlich ist, indem

- b1) ein Diol oder eine Mischung aus Diolen,
- b2) eine Verbindung, die pro Molekül mindestens drei funktionelle Gruppen, ausgewählt aus Hydroxyl-, primären Amino-, sekundären Amino-, Carboxyl- und Säureanhydridgruppen, wobei eine Säureanhydridgruppe als zu zwei Carboxylgruppen äquivalent angesehen wird, enthält oder eine Mischung aus solchen Verbindungen und
- b3) eine Dicarbonsäure, ein Dicarbonsäureanhydrid oder eine Mischung aus Dicarbonsäuren und/oder Dicarbonsäureanhydriden

in einem Molverhältnis von (b1) : (b2) : (b3) = 0,0 : bis 3,0 : 1,0 : 1,5 bis 9,0 zu einem Polyesterharz mit einer Säurezahl von 40 bis 300 umgesetzt werden

enthalten, wobei die Gewichtsprozentangaben auf (A) + (B) = 100 Gewichtsprozent bezogen sind.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der in Stufe (1) aufgebrauchte Basislack ein Metallpigment, vorzugsweise ein Aluminiumplättchenpigment, enthält.

4. Verfahren oder Pulverlacke nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (A) ein Polyanhydrid einer aliphatischen oder cycloaliphatischen Polycarbonsäure, vorzugsweise einer aliphatischen oder cycloaliphatischen Dicarbonsäure ist.

5. Verwendung der Pulverlacke nach Anspruch 2 oder 4 als Pulverlacke zur Herstellung von Zweischichtlackierungen, wobei die Zweischichtlackierungen herstellbar sind, indem

- 1) ein pigmentierter Basislack auf die Substratoberfläche aufgebracht wird
- 2) aus dem in Stufe (1) aufgetragenen Lack ein Polymerfilm gebildet wird
- 3) auf die so erhaltene Basislackschicht ein Pulverlack gemäß Anspruch 2 oder 4, aufgebracht wird und anschließend
- 4) die Basislackschicht zusammen mit der Pulverlackenschicht eingebrannt wird.

55

60

65

- Leerseite -